

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІі НАВУК БЕЛАРУСІ № 4 2015
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 666.295.4:666.75

А. Н. ШИМАНСКАЯ, И. А. ЛЕВИЦКИЙ

**БЕСЦИРКОННИЕВЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЛИТОК
ДЛЯ ПОЛОВ**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: shimanskaya@belstu.by, keramika@belstu.by*

Установлены закономерности синтеза титансодержащих износостойких полуфриттованных глазурных покрытий плиток для полов, обеспечивающих физико-механические свойства и декоративно-эстетические характеристики в соответствии с ГОСТ 27180–2001 и СТБ ЕН ИСО 10545–2007.

Ключевые слова: глазурь, микротвердость, структура, степень износостойкости.

H. N. SHYMANSKAYA, I. A. LEVITSKII

ZIRCONIUM-FREE WEAR RESISTANT GLAZES FOR FLOOR TILES

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: shimanskaya@belstu.by, keramika@belstu.by*

The regularities for synthesis of titanium-containing wear resistant partially frit glazes for floor tiles providing the required physico-chemical properties and aesthetic characteristics in accordance with GOST 27180–2001 and STB EN ISO 10545–2007, have been established.

Keywords: glaze, microhardness, structure, abrasion resistance.

Введение. Для получения скоростным однократным обжигом глазурованных износостойких керамических плиток для полов с высокими физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками наиболее перспективными считаются глушеные цирконийсодержащие фриттованные либо полуфриттованные стеклокристаллические покрытия матовой фактуры [1]. Диоксид циркония является дефицитным и дорогостоящим компонентом, поэтому в данном исследовании в качестве глушителя выбраны диоксид титана и цинковые белила. Как известно, оксид цинка выполняет несколько функций в глазурях: является глушителем и плавнем, улучшает некоторые физико-химические и технологические свойства покрытия [2]. Диоксид титана способен изменять состав и концентрацию основных кристаллических фаз, воздействуя на температурный интервал образования и структуру продуктов кристаллизации [3].

Цель исследования – установление закономерностей синтеза полуфриттованных глазурных покрытий плиток для полов, обеспечивающих требуемые физико-механические свойства и декоративно-эстетические характеристики.

Задача исследования состоит в проведении структурно-управляемого синтеза износостойких покрытий, обеспечивающего в процессе обжига формирование максимального количества кристаллических фаз, высокую износостойчивость и требуемую бархатисто-матовую фактуру. Кроме того, решалась задача уменьшения количества фритты при рациональном сочетании ее с другими компонентами, что снижает топливно-энергетические затраты на процесс варки.

При получении износостойких покрытий со стеклокристаллической структурой основную функцию повышения прочности выполняет кристаллическая фаза, формируемая в покрытии в процессе его термообработки, сочетаясь с матричной стеклофазой. Поэтому для повышения устойчивости к истиранию глазури должны содержать в достаточном количестве (не менее

10 об. %) тонкодисперсные соединения с высокой абразивной устойчивостью (корунд, циркон, бадделит, волластонит, кварц, кристобалит и др.). Помимо этих соединений, положительное влияние на прочностные показатели глазурей оказывают муллит, виллемит, ганит и другие кристаллические фазы, имеющие кубическое либо игольчатое строение, формирование которых может быть стимулировано в процессе термообработки покрытий [4].

Результаты и их обсуждение. На первом этапе исследования сырьевая композиция для получения износостойких полуфриттованных глазурей включала полевой шпат, диоксид титана, фритту ОР [5], кварцевый песок, каолин, технический глинозем, доломит, волластонит и огнеупорную глину.

Глазурный шликер готовили совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученную суспензию влажностью 30–40 % наносили на предварительно высушенные до влажности не более 0,5 % образцы керамических плиток с помощью фильер. Покрытые опытными глазурями плитки для полов подвергались обжигу в производственной газопламенной печи типа FMS 250/60,9 (Италия) при температуре 1198 ± 2 °С в течение 45 ± 2 мин в условиях ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь).

Исследование включало определение цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева, блеска и белизны на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталонов увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измеряли на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы (Netzsch, Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердости – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Микроструктуру глазурных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Физико-химические свойства синтезированных глазурных покрытий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных покрытий

Свойства	Показатели свойств полученных покрытий
Температура начала размягчения глазури, °С	1110–1130
Фактура поверхности	Матовая от бархатистой до шероховатой
Белизна, %	71–87
Блеск, %	9–17
Термостойкость, °С	200
Степень износостойкости	3 (1500 оборотов, 7 циклов)
Микротвердость, МПа	7500–9500
Твердость по шкале Мооса	6,5–7,0
ТКЛР в интервале температур 20–400 °С, К ⁻¹	$(68,0–74,0) \cdot 10^{-7}$

Визуальная оценка покрытий показала, что синтезированные полуфриттованные глазури обладают преимущественно светло-лимонной цветовой гаммой (5.0–10/2). По мнению авторов, цвет глазурей обуславливается наличием фазы рутила, которая способна принять в свою кристаллическую решетку ионы красящих элементов, что вызывает желтоватую окраску глазурного покрытия [3].

Установлено, что повышение содержания рутила в составе сырьевой композиции приводит к закономерному увеличению степени закристаллизованности поверхности глазурного покрытия, при этом количество стекловидной фазы уменьшается, что приводит к изменению фактуры поверхности от бархатистой до шероховатой.

Показатели белизны покрытий находятся на достаточно высоком уровне – 71–87 %, что указывает на образование фаз с повышенными значениями коэффициента преломления (относительно среднего показателя преломления стекла 1,48–1,58). Высокие значения микротвердости (7500–9500 МПа) глазурей обусловлены образованием в ходе термообработки тонкодисперсных

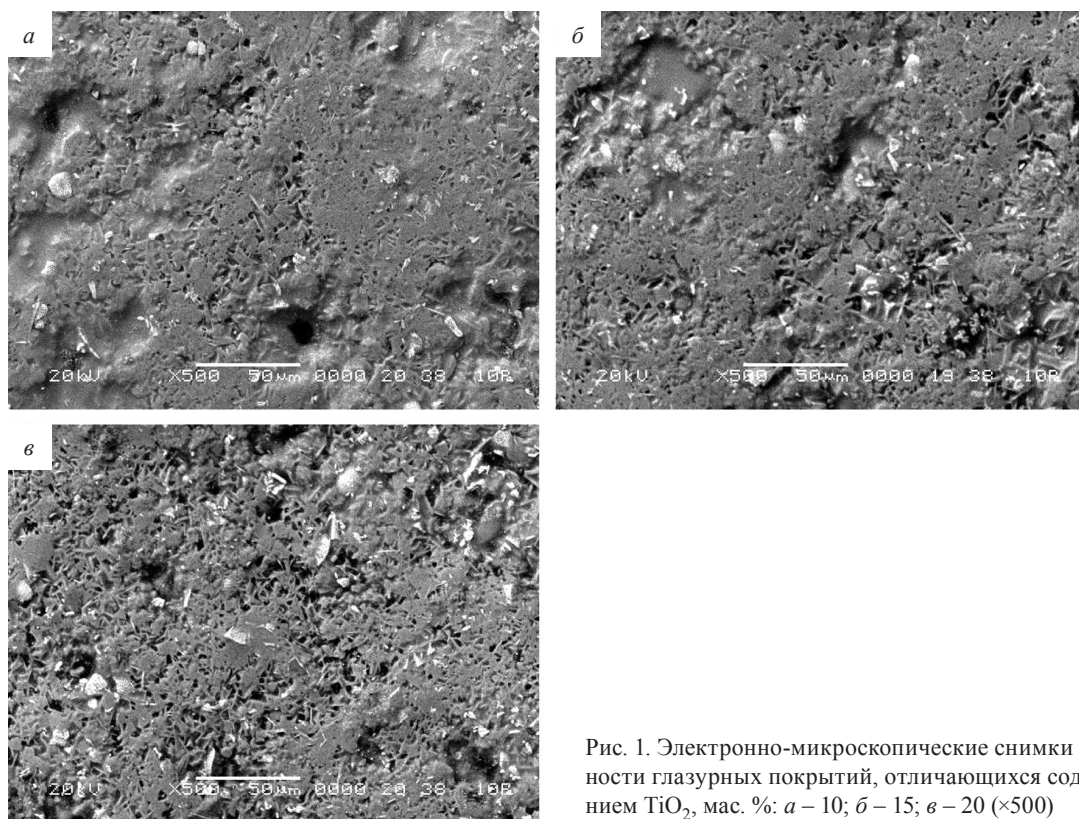


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий, отличающихся содержанием TiO_2 , мас. %: а – 10; б – 15; в – 20 ($\times 500$)

кристаллов анортита, титанатов кальция и магния, имеющих твердость по Моосу 6,0–6,5; 5,5–6,0 и 7,0 соответственно. Кроме того, повышенные значения микротвердости и абразивная устойчивость покрытий обеспечиваются введением корунда в состав массы глазурной композиции, который сохраняется в неизменном виде в готовом покрытии.

Значения ТКЛР покрытий лежат в интервале $(68,0\text{--}74,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при ТКЛР керамического черепка, составляющего $(78\text{--}80) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Указанная разница показателей ТКЛР свидетельствует о нахождении глазури в состоянии сжатия, что обеспечивает высокие значения термостойкости, составляющие 200°C .

Химическая устойчивость глазури по ГОСТ 27180–2001 (воздействие раствора № 3 в течение 6 ч) и устойчивость к образованию пятен по СТБ ЕН ИСО 10545–14–2007 (воздействие раствора лимонной кислоты концентрацией 100 г/л в течение 24 ч) обеспечивается благодаря формированию ситаллообразной структуры, представленной химически устойчивыми кристаллическими фазами.

Микронзондовый анализ показал (рис. 1), что поверхность глазури состоит из хаотично ориентированных призматических и таблитчатых кристаллов, принадлежащих, очевидно, анортиту [6]. Рутил встречается в виде отдельных скоплений игольчатых и шестоватых кристаллов, чаще всего растущих радиально от общего основания. Форма кристаллов TiO_2 обусловлена тем, что октаэдры $[\text{TiO}_6]$ вытянуты вдоль главной оси в виде прямолинейных колонок [7]. Кристаллическая фаза сцементирована стекловидной и равномерно распределена по поверхности покрытия, что обеспечивает высокую степень износостойкости. На покрытиях оптимальной области отсутствуют кратеры, наколы и другие дефекты поверхности.

В ходе исследования выявлено, что высокая износостойкость покрытий и требуемая бархатисто-матовая фактура обеспечиваются за счет рационального сочетания стекловидной и кристаллических фаз, причем последняя представлена кристаллами анортита, рутила, корунда, титанатов кальция и магния, каждый из которых вносит свой вклад в формирование структуры покрытия.

Таким образом, разработанные стеклокристаллические глазури хорошо заглушены, имеют матовую фактуру поверхности и высокую степень износостойкости, что позволяет их использовать в условиях повышенного износа в местах с интенсивным движением людского потока.

На втором этапе исследования с целью повышения белизны покрытий были проведены исследования, в ходе которых изучалось влияние частичной замены диоксида титана на цинковые белила (ЦБ) в составе глазурной композиции оптимального состава (Ц-0) на основные физико-химические свойства.

Установлено, что повышение содержания оксида цинка при снижении доли оксида титана в составе исходной глазурной композиции приводит к получению покрытий более светлых оттенков. Сравнительная характеристика физико-химических свойств глазурных покрытий приведена в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства глазурных покрытий

Свойства покрытий	Показатель свойств				
	Ц-0 (ЦБ – 0 мас.%, TiO ₂ – 15,0 мас.%)	Ц-1 (ЦБ – 2,5 мас.%, TiO ₂ – 12,5 мас.%)	Ц-2 (ЦБ – 5,0 мас.%, TiO ₂ – 10,0 мас.%)	Ц-3 (ЦБ – 7,5 мас.%, TiO ₂ – 7,5 мас.%)	Ц-4 (ЦБ – 10,0 мас.%, TiO ₂ – 5,0 мас.%)
Фактура поверхности	Матовая, шероховатая	Матовая, шероховатая	Матовая, гладкая	Матовая, гладкая	Полуматовая, шелковистая
ТКЛР в интервале температур 20–400 °С, К ⁻¹	69,28·10 ⁻⁷	70,04·10 ⁻⁷	70,70·10 ⁻⁷	72,70·10 ⁻⁷	77,21·10 ⁻⁷
Средние показатели микро- твердости, МПа	8500	8020	7410	7210	6420
Белизна покрытий, %	78	81	82	84	85
Блеск покрытий, %	13	14	15	23	45
Термостойкость, °С	200	200	200	200	200
Химическая устойчивость:					
– раствор № 3 (ГОСТ 27180–2001)	+	+	+	+	+
Устойчивость к образованию пятен: – раствор лимонной кислоты (СТБ ЕН ИСО 10545–14–2007)	+	+	+	–	–
Фазовый состав	Анортит Рутил Титанат кальция Титанат магния Корунд	Анортит Рутил Титанат магния Перовскит Ганит	Анортит Рутил Титанат магния Ганит	Анортит Рутил Ганит	Анортит Рутил Ганит

Показатели белизны покрытий закономерно возрастают от 78 до 85 %, что обусловлено, очевидно, изменением фазового состава обожженного глазурного покрытия с увеличением содержания кристаллической фазы ганита. Высокие значения микротвердости (8020–6420 МПа) указывают на наличие стеклокристаллической структуры с объемной кристаллизацией. Данный факт подтверждается электронно-микроскопическими изображениями поверхности покрытий (рис. 2). Кристаллы ганита, рутила, анортита, корунда и других фаз сцементированы стекловидной фазой и равномерно распределены по поверхности покрытия, что обеспечивает высокую степень ее износостойкости. Выявлено, что введение цинковых белил взамен диоксида титана, приводит к увеличению доли стекловидной фазы на фоне снижения общего количества кристаллической, поэтому отмечается уменьшение значений микротвердости с 8500 до 6420 МПа и повышение показателей ТКЛР от 69,28·10⁻⁷ до 77,21·10⁻⁷ К⁻¹. Фактура поверхности глазурных покрытий при этом изменяется от шероховатой до бархатистой.

Глазурные покрытия плиток для полов должны обладать устойчивостью к загрязнению и антискользящими свойствами. Синтезированные глазурные покрытия по декоративно-эстетическим характеристикам превосходят производственные составы, устойчивы к загрязнению, не впитывают грязь, надпись маркера удаляется водой, более шершавы на ощупь. Преимущество полученных покрытий заключается в увеличении силы трения шероховатой поверхности, что уменьшает риск падения и получения травм.

Степень износостойкости покрытия оптимального состава Ц-2 составляет 3 (1500 оборотов, 7 циклов), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием в помещени-

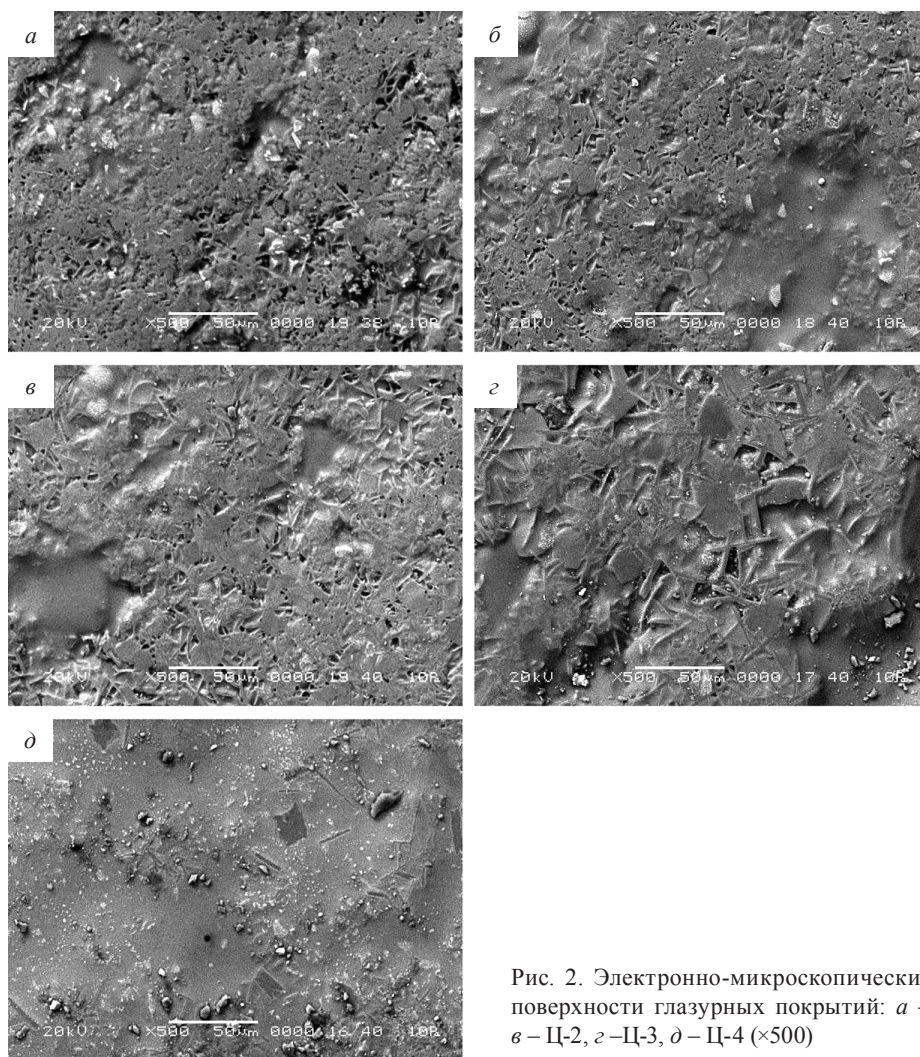


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности глазурных покрытий: а – Ц-0, б – Ц-1, в – Ц-2, г – Ц-3, д – Ц-4 (×500)

ях с малой и средней интенсивностью движения, например, в кухнях, коридорах без непосредственного выхода на улицу или террасу, не подверженных внесению абразивных материалов.

Закключение. В ходе исследований установлено, что для обеспечения комплекса требуемых физико-химических свойств, эксплуатационных и декоративно-эстетических характеристик соотношение TiO_2 : ZnO в данных глазурных покрытиях должно составлять от 2 до 4. Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь) показали реальную возможность использования разработанных покрытий в промышленном производстве.

Список использованной литературы

1. Оптимизация состава фриттованного компонента сырьевой композиции износостойких покрытий / И. А. Левицкий [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – № 9. – С. 29–32.
2. Микроструктура глушеных покрытий / К. С. Кутателадзе [и др.] // Стекло и керамика. – 1978. – № 2. – С. 27–28.
3. *Ходаковская, Р. Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
4. Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г. В. Лисачук [и др.]; под общ. ред. Г. В. Лисачука. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с.
5. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь, МПК7 С 03С 8/12 / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н. В. Шульгович; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20101442; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012 // Афіцыйны бюл./ Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 1. – С. 95–96.
6. *Перепелицын, В. А.* Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. – М.: Недра, 1987. – 256 с.
7. *Бетехтин, А. Г.* Курс минералогии / А. Г. Бетехтин. – М.: Гос. изд-во геол. лит-ры, 1951. – 543 с.

Поступила в редакцию 30.06.2015